

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Эссер Арины Александровны «Нанокластеры и локальные атомные конфигурации в структуре интерметаллидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Эссер Арины Александровны связана с одним из активно развивающихся направлений кристаллохимии и посвящена анализу интерметаллических соединений в рамках (нано)кластерного подхода. В работе проведены исследования, направленные на систематику всех известных к настоящему времени интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластеров. Цель такого подхода – выявить новые закономерности в широко используемой триаде состав–структура –прогноз.

В работе обобщены результаты анализов очень большого массива кристаллических структур интерметаллидов (более 27000 соединений). Это стало возможным при использовании метода нанокластерного анализа, реализованного в программном комплексе ToposPro.

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, трех глав, включая литературный обзор, описание экспериментов, результатов и их обсуждения, выводов, заключения, списка цитируемой литературы и Приложения.

Во Введении автор описывает современное состояние дел в рассматриваемой области, определяет актуальность работы, степень разработанности избранной темы, цель и задачи работы, отмечает основные научные результаты и положения, научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы. Кратко указаны методология и методы диссертационного исследования, степень достоверности и апробации

результатов, личный вклад автора. Здесь же приведена информация об объеме и структуре работы.

В Главе 1 представлен обзор литературы, в котором подробно изложены особенности классификации кристаллических структур на основе структурного и топологического подобия, возможные способы кристаллохимического описания атомного строения интерметаллидов: модель плотнейших шаровых упаковок, модель координационных полиэдров. Существенное внимание отведено работам, связанным с нанокластерным моделированием, поскольку именно этот был выбран в качестве основного для систематики интерметаллидов в квалификационной работе. Кроме того, приведены кристаллохимические особенности строения некоторых известных классов интерметаллидов, таких как фазы Лавеса, γ -латуни и квазикристаллы, и приведены известные до начала настоящих исследований соединения в системах Au-Zn, Au-Zn-Mo и Cu-In-Mn. Безусловно, литературный обзор написан весьма квалифицированно, поскольку в нем разумно сочетаются констатация фактов и их критическая оценка.

Глава 2 (экспериментальная часть) посвящена описанию объектов исследования, экспериментальных методов синтеза материалов и их характеристики. Здесь же подробно излагается метод нанокластерного моделирования на примере синтезированного автором соединения $\text{AuZn}_{2.1}$. В этой же главе приведены полученные результаты исследований, связанные с систематикой и классификацией интерметаллических соединений по топологическим типам нанокластеров.

В Главе 3 излагаются и обсуждаются собственные результаты диссертанта, полученные в ходе исследования, а именно топологическая и геометрическая систематика 27972 интерметаллидов, а также их систематика по критерию сходства образующих их нанокластеров. Детально

анализируются результаты нанокластерного моделирования способов структурной организации интерметаллидов, содержащих связные атомные фрагменты в виде икосаэдров, додекаэдров, кластеров Бергмана и γ -латуни. Приведены результаты моделирования нанокластеров меди методом молекулярной динамики, а также данные по кристаллическим структурам трех новых интерметаллидов.

Наиболее важный результат работы, на мой взгляд, – созданная база данных по топологическим типам нанокластеров (TTN-коллекция), которая позволяет проводить систематику кристаллических структур интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластерных структурных единиц. TTN-коллекция содержит геометрические и топологические данные о 2017 нанокластерах. Выделенные топологически индивидуальные нанокластеры были включены в базу данных по топологическим типам нанокластеров системы комплекса ToposPro, благодаря чему TTN-коллекция может быть использована пользователем программы при решении различных задач, касающихся кристаллохимии интерметаллидов.

Кроме того, весьма интересным для кристаллохимии выглядит и предлагаемый диссертантом новый метод топологической классификации локального связывания первичных нанокластеров в структуре интерметаллидов через общие вершины, ребра, грани и межкластерные связи. К числу значимых достижений диссертанта следует также отнести найденную им взаимосвязь между типом первичного нанокластера и глобальной топологией их связывания (базовая сетка), согласно которой тип первичного нанокластера определяет алгоритм образования структуры интерметаллида в целом. В дополнении важно отметить и то, что диссертантом обнаружены корреляции между химическим составом, локальной и глобальной топологией связывания нанокластеров (на примере

нанокластеров в виде икосаэдра и кластера γ -латуни). Полученные данные были внесены в базу знаний экспертной системы комплекса ToposPro, которая позволяет проводить прогнозирование структурных особенностей интерметаллидов; автором даны примеры такого прогнозирования. Кроме того, в настоящей квалификационной работе устойчивость первичных нанокластеров была доказана их частотой реализации в интерметаллидах.

Очень перспективным выглядит и использование методов молекулярной динамики и теории функционала плотности для подтверждения корректности результатов, полученных, по сути, на основании геометрического нанокластерного моделирования.

Надежность представленных в рецензируемой работе данных обусловлена использованием математически строгих моделей и алгоритмов, которые реализованы в комплексе программ ToposPro, согласованностью с результатами исследования других авторов, а также прецизионностью экспериментальных методов определения кристаллической структуры.

Необходимо отметить, что высокий уровень работы подтверждается публикациями в известных российских и международных научных журналах из списка ВАК (4 статьи с весьма высокими значениями импакт-фактора) и докладами на международных и российских конференциях (1 российская и 4 международных). Таким образом, достоверность результатов и основных выводов работы не вызывает никаких сомнений.

Материал диссертации в целом не вызывает возражений и указывает на высокую квалификацию автора. Однако у оппонента есть ряд вопросов, замечаний и пожеланий:

1. Вызывает сомнение необходимость введения собственной аббревиатуры, например, ИКК для икосаэдрических квазикристаллов или СТ для структурного типа. Мне кажется, что вся терминология, которую

можно использовать в кристаллохимии, приведена в монографии Б.К. Вайнштейна «Современная кристаллография».

2. В работе нет обсуждения, насколько универсальным является предложенный новый метод топологической классификации локального связывания нанокластеров. Для любого ли типа нанокластеров он подходит? Есть ли случаи, когда топологически разным способам связывания соответствуют одинаковые дескрипторы?

3. В выводе 4 указано, что «в большинстве случаев топологический тип локального связывания икосаэдров предопределяет топологию всей структуры». С другой стороны в следующем выводе утверждается, что «что тип первичного нанокластера с высокой вероятностью определяет алгоритм образования структуры интерметаллида в целом». Какой же фактор из двух является превалирующим при прогнозировании структуры интерметаллида?

4. В литобзоре диссертантом рассмотрено большое количество публикаций, и хотелось бы видеть логически обоснованный вывод о разумности и необходимости выбора объектов исследования – интерметаллических соединений.

Все высказанные замечания не затрагивают существа работы Эссер А.А., не снижают общую положительную оценку выполненной работы, не ставят под сомнение основные выводы диссертации, а лишь подчеркивают актуальность и важность данной работы, а также необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

Автореферат объективно и в полной мере отражает основное содержание диссертации.

Таким образом, представленная диссертация по актуальности тематики, объему проведенных исследований, степени обоснованности научных положений, достоверности и значимости полученных результатов является законченной научно-квалификационной работой и полностью отвечает

О.А. Алексеева